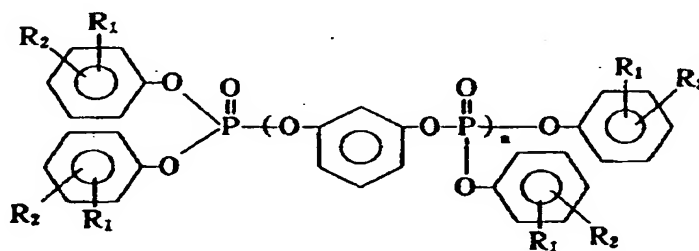


Japanese Patent Publication No. 18336/1990

(JP-B2-2-18336)

What is claimed is:

1. A flame retardant polyamide or flame retardant polycarbonate composition obtained by adding a polyphosphate compound shown by the following general formula:



(wherein R₁ and R₂ independently represent a hydrogen atom or a lower alkyl group, and n represents 1 to 5)

to a polyamide or a polycarbonate.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-18336

⑬ Int. Cl.⁵
 C 08 L 69/00
 C 08 K 5/52
 C 08 L 77/00
 // D 01 F 1/07
 6/90
 6/92

識別記号
 KKM
 KLB
 3 0 1
 3 0 4 J

庁内整理番号
 6609-4J
 7038-4J
 6791-4L
 6791-4L
 6791-4L

⑭ 公告 平成2年(1990)4月25日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 難燃性組成物

⑯ 特 願 昭57-156378

⑰ 公 開 昭59-45351

⑱ 出 願 昭57(1982)9月8日

⑲ 昭59(1984)3月14日

⑳ 発 明 者 阿 久 津 光 男 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内

㉑ 発 明 者 栗 田 有 康 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内

㉒ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 天 野 泉
 審 査 官 市 川 信 郷

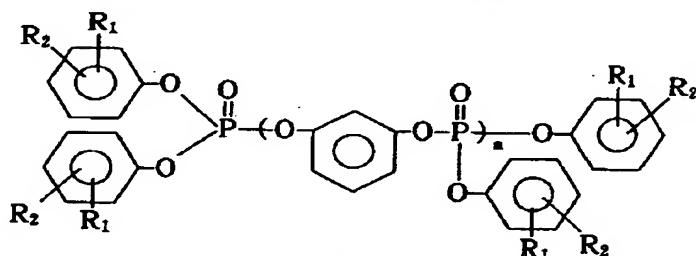
1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 ポリアミド又はポリカーボネートに対して、
 次の一般式(I)で表わされるポリホスフェート*

*化合物を配合して成る難燃性ポリアミド又は難燃性ポリカーボネート組成物。



(I)

(式中R1及びR2は各々独立して水素原子又は低級アルキル基を示し、nは1~5を示す。)

発明の詳細な説明

本発明は難燃性ポリアミド又はポリカーボネート組成物に関する。更に詳しくは、ポリアミド又は芳香族ポリカーボネートに、レゾルシンポリホスフェート化合物を配合して成る難燃性ポリアミド又はポリカーボネート組成物に関する。

ポリアミドは、そのすぐれた加工性、紡糸性、機械的性質、電気特性などにより、広い範囲の樹脂および繊維としての用途が開かれていることは

周知の通りである。

ポリアミドは、本来自己消火性がある部類に属する合成高分子材料であるが、近来厳しさを増している電気部品或いは建材分野における樹脂として、この用途での難燃性の要求、或いは糸、布、カーペットなどとして使用される繊維材料としての難燃性の付与要請に対しては不十分である。これら高度な難燃性を要求される分野の用途に対応するために、数多くの技術が開発されつつある。一般的手段として、難燃剤を添加する方法は公知であり、ポリアミドに対しても、含ハロゲン有機

3

4

化合物、含リン有機化合物、含イオウ化合物、含窒素化合物或いはヒ素、アンチモン、鉛などを含む無機化合物などが、単独または併用により添加型難燃剤として使用しうることが知られている。

従来知られているポリアミドへの難燃剤の添加による自己消火性の付与は、難燃剤の添加量が多いこと、ポリアミドとの親和性が不十分なこと等により、ポリアミド自体の特徴である機械的性質が大幅に低下してしまうという欠点がある。また一方、ポリアミドとの親和性の大きい添加剤を難燃剤として使用した場合には、成形加工時等に、ポリアミドの分子量低下を来たして糸或いは成形品としての強度を保持しえなくなつたり、ポリアミドの可塑剤として作用して耐熱性を著しく低下せしめたりするという欠点がある。

又、芳香族ポリカーボネートは、そのすぐれた機械的性質、電気特性、耐候性、外観などにより、合成樹脂としての広い範囲の用途が開かれていることは周知の通りである。

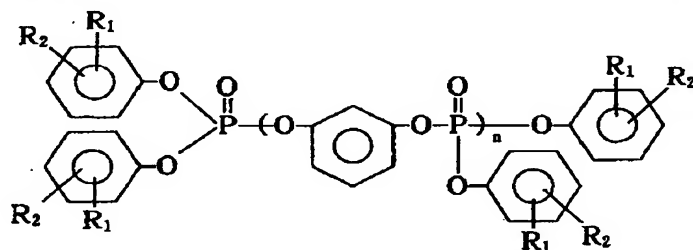
芳香族ポリカーボネートは、合成高分子材料の中では、自己消化性の付与し易い部類に属するが、電気部品或いは建材分野における樹脂としての用途での難燃性の要求は近來厳しさを増しており、より良い性能を保持し続ける難燃性ポリカーボネートが要望されている。これら高度な難燃性*

を要求される分野の用途に対応するために、数多くの技術が開発されつつある。一般的手法として難燃剤を添加する方法は公知であり、芳香族ポリカーボネート樹脂に対しても、含ハロゲン有機化合物、含イオウ有機化合物、含窒素有機化合物或いは、アンチモン、鉛などを含む無機化合物などが、単独または併用により添加剤難燃剤として使用しうることが知られている。

従来知られている芳香族ポリカーボネートへの難燃剤の添加による自己消火性の付与は、難燃剤の添加量が多いこと、難燃剤と芳香族ポリカーボネートとの親和性が不十分なこと等により、ポリカーボネート自体の特徴である機械的性質、外観特に透明性などが、大幅に低下してしまうという欠点を有している。

本発明者らは、ある種のレゾルシンポリホスフェートがポリアミド及び芳香族ポリカーボネートに対して特異的な親和性を有すると共に機械的強度、外観、耐熱性などを犠牲にすることなく、難燃性を付与しうることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の難燃性組成物は、次の一般式(I)で表わされるポリホスフェート化合物をポリアミド又はポリカーボネートに混入せしめることによつて得られる。



(I)

(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立して水素原子又は低級アルキル基を示し、 n は1~5を示す。)

一般式(I)において、 R_1 及び R_2 で示される低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチルなどがあげられる。

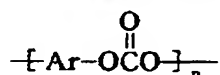
具体的には、フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート、キシリル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル、p-t-ブチルフェニル・レ

ゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、クレジン・キシリル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・ジイソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェートなどがあげられる。

本発明にいうポリアミドとは、数平均分子量が5000~70000の範囲にあり、カルボンアミド結合を繰返し有する合成高分子材料を指す。具体的には、ラクタムを開環重合させて得られるポリ(ω-アミノカルボン酸)或いは、ジアミンとジカル

ボン酸との縮合体であるアミド結合を交互に有するポリアミド等、合成樹脂、合成繊維として使用できるものの全般を包括して指す。

本発明にいう芳香族ポリカーボネートとは、数平均分子量が、6000~70000の範囲にある一般式



で表わされる合成高分子材料を指す。具体的には、二官能性フェノール (HO-Ar-OH) をカーボネート結合の繰り返しにより連結せしめたポリマーで、二官能性フェノールの例としては、ハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、1, 1'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどが挙げられる。特に本発明にとって好ましい二官能性フェノールは、広く市販されているポリカーボネート樹脂にも主として使用されている2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールAと略称する) である。

本発明の達成に必要な磷酸エステル添加量は、その用途又は、ポリアミド種又は芳香族ポリカーボネート種と難燃剤との組合せによっても異なるが、1~30重量%、好ましくは2~25重量%の範囲から選ばれる。1%より少ない添加量では難燃化は達成されず、30%より多い量を添加するとポリアミド又はポリカーボネート本来の特性が損われるので好ましくない。

本発明の組成物は、ポリアミドにとって、難燃性が付与されるばかりでなく、紡糸性、延伸性の改良、染色性の改善、日光堅牢度の向上、熱安定性の付与、脱色効果、酸化防止効果、紫外線劣化防止効果など又芳香族ポリカーボネートの場合も難燃性のみならず、耐候性の向上、熱安定性の付与、脱色効果、酸化防止効果、紫外線劣化防止効果など付加的な性質の改良がもたらされる場合があり、工業的に極めて有用な素材を提供するものである。

本発明の組成物を得るための方法には格別の制限はなく、如何なる方法によつて混合しても差支えない。好ましい方法の一例を挙げれば、組成物

を形成すべきポリアミドおよび有機リン化合物をドライブレンドで良く混合した後、直接熔融紡糸して繊維とするか、又組成物を形成すべきポリアミド又は芳香族ポリカーボネートと有機リン化合物および必要ならば他の添加剤とをドライブレンドで良く混合した後、押出機を用いて熔融混練しペレット状に切断する。

本発明の効果が発揮される範囲において、他の添加剤、例えば、ガラス繊維などの補強剤、充填剤、増量剤、安定剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、発泡剤などを併用することができる。又、必要に応じ他のポリマーの添加ブレンドも妨げるものではない。

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明する。

実施例中、部は、重量部を表わす。

難燃性の評価はUL-94に規定された試験法に準じて行い、各々5個の試験片に対し最初の着火から消炎までの時間を求めてその平均値を記した。又、熱変形温度はASTMD648に準じて測定した。

実施例 1

数平均分子量が15000であるナイロン11を90部と第1表に記載の有機ホスフェート化合物10部とをブレンドによつて良く混合した後、押出機によつてペレット化した。UL-94に定める試験片を射出成形により成形し、燃焼テストを実施した。

結果を第1表に示す。

第 1 表

No	ホスフェート化合物	難燃性	滴下性
(比較例) 1-1	トリクレジルホスフェート	15秒	有
(実施例) 1-1	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート (n=1.5)	7	無
1-2	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート (n=2.1)	6	無

7

No	ホスフェート化合物	難燃性	滴下性
1-3	フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.8)	8	無

実施例 2

数平均分子量が19000であるナイロン66の64部、ガラス繊維28部及び第2表に記載の有機ホスフェート化合物8部をブレンダーで混合し、押出機を用いて溶融混練した。射出成形試験片はUL-94の方法によつて燃焼テストを行った。

又、熱変形温度を測定した。

得られた結果を第2表に示す。

第 2 表

No	ホスフェート化合物	難燃性	熱変形温度
(比較例) 2-1	クレジルジフェニルホスフェート	10秒	238°C
(実施例) 2-1	フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.1)	4	250
2-2	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.3)	4	248
2-3	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=3.1)	4	250
2-4	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.0)	3	250

実施例 3

数平均分子量が21000であるパラキシリレンイソフタルアミド88部と第3表に記載の有機ホスフェート化合物6部及び三酸化アンチモン6部を混合し、押出機を用いて溶融混練した。UL-94の試験法による燃焼テストを行った。

結果を第3表に示す。

8

第 3 表

No	ホスフェート化合物	難燃性
(比較例) 3-1	トリフェニルホスフェート	12秒
(比較例) 3-1	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.0)	3
3-2	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.5)	3
3-3	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.3)	4

15 実施例 4

ナイロン11の代りに、数平均分子量が24000であるナイロン6を用いて、実施例1と同一の試験を行なった。

又熱変形温度を測定した。結果を第4表に示す。

第 4 表

No	ホスフェート化合物	難燃性	熱変形温度
(比較例) 4-1.	トリクレジルホスフェート	16秒	60°C
(実施例) 4-1.	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.0)	6	67
4-2.	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.3)	7	65
4-3.	フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.8)	7	68
4-4.	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.5)	5	68

40 実施例 5

数平均分子量が25000であるビスフェノールAからのポリカーボネート93部と第5表に記載の有機ホスフェート化合物7部をブレンダーで良く混合した後、押出機によりペレットとした。UL-

94の方法による燃焼性テストを行つた。又、樹脂の熱変形温度を測定した。結果を第5表に示す。

第 3 表

No.	ホスフェート化合物	難燃性	熱変形温度
(比較例) 5-1	トリフェニルホスフェート	12秒	123°C
(実施例) 5-1	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.0)	5	135
5-2	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=2.1)	5	137
5-3	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=2.9)	5	137
5-4	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.0)	7	133

実施例 6

数平均分子量が21000であるビスフェノールAからのポリカーボネート96部、三酸化アンチモン1部及び第6表に記載の有機ホスフェート化合物3部をブレンダーで良く混合した後、押出機によりペレットとした。UL-94の方法による燃焼テストを行つた。

又、樹脂組成物の熱変形温度を測定した。結果を第6表に示す。

第 6 表

No.	ホスフェート化合物	難燃性	熱変形温度
(比較例) 6-1	トリキシリルホスフェート	18秒	125°C
(実施例) 6-1	フェニル・イソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.5)	7	134
6-2	キシリル・イソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.3)	5	132

No.	ホスフェート化合物	難燃性	熱変形温度
6-3	フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.1)	6	136

実施例 7

数平均分子量が33000であるビスフェノールAからのポリカーボネート95部に、デカブロモジフェニルエーテル3部及び第7表に記載の有機ホスフェート化合物2部を加え、ブレンダーで良く混合した後、押出機により溶融混練してペレット化した。UL-94の方法による燃焼テストを行つた。

結果を第7表に示す。

第 7 表

No.	ホスフェート化合物	難燃性
(比較例) 7-1	テトラフェニル・ビスフェノールA・ジホスフェート	14秒
(実施例) 7-1	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.0)	7
7-2	フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=2.1)	7
7-3	クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート(n=1.3)	8

30 実施例 8

ポリカーボネートとして、数平均分子量が、16000である2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンからのポリカーボネートを用いて実施例5を繰返し、樹脂組成物を得た。UL-94の方法による燃焼テストを行つた。

結果を第8表に示す。

第 8 表

No.	ホスフェート化合物	難燃性
(比較例) 8-1	トリクレジルホスフェート	18秒

11

No	ホスフエート化合物	難燃性
(比較例) 8-1	フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフエート(n=1.1)	8
8-2	フェニル・レゾルシン・ポリホスフエート(n=1.0)	8
8-3	クレジル・レゾルシン・ポリホスフエート(n=1.3)	9

実施例 9

数平均分子量が42000であるビスフェノールAからのポリカーボネート76部と第9表に記載の有機ホスフエート化合物24部とをブレンダーで良く混合した後、押出機により熔融混練してペレット化した。UL-94の方法による燃焼テストを行った。

12

結果を第9表に示す。

第 9 表

No	ホスフエート化合物	難燃性
5 (比較例) 9-1	トリフェニルホスフエート	8秒
(比較例) 9-1	フェニル・レゾルシン・ポリホスフエート(n=1.5)	1
10 9-2	フェニル・レゾルシン・ポリホスフエート(n=2.1)	1
9-3	フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフエート(n=1.8)	2